

③ abstract

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-332342

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/56

B01D 53/74

B01D 53/34

(21)Application number : 07-168017

(71)Applicant : HOKUSHIN IND INC

(22)Date of filing : 09.06.1995

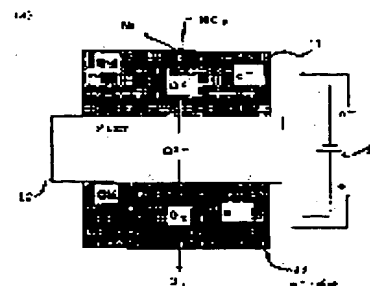
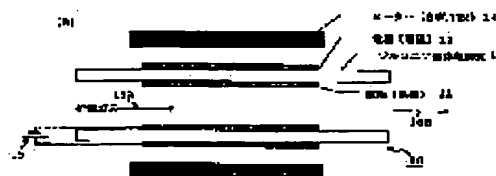
(72)Inventor : ISHII AKINORI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove nitrogen oxides efficiently with a simple apparatus by arranging an oxygen ion conductive solid electrolyte ceramic between perovskite type oxide ceramic electrodes, and applying voltage between the electrodes.

CONSTITUTION: A treatment member 10 has tubular three-layer structure, and a first electrode 11 and a second electrode 12, which are made from LaFeO_3 , are set on the inside and outside of a moving layer 13 made from stabilized zirconia. The central part of the treatment member 10 having the electrodes is covered with a cylindrical ceramic heater 14 with a temperature controller. When exhaust gas 16A containing nitrogen oxides is passed through the treatment member 10, the gas is discharged as exhaust gas 16B with nitrogen oxides removed. Nitrogen oxides such as NO and NO_2 are decomposed on the first electrode 11 into N_2 gas, and oxygen is taken into the moving layer 13 as oxygen ion. The oxygen ion taken into the moving layer 13 reaches the second electrode 12 and releases electrons to be discharged outside as oxygen gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-332342

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/56			B 0 1 D 53/34	1 2 9 C
53/74				Z A B
53/34	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-168017

(22) 出願日 平成7年(1995)6月9日

(71) 出願人 000242426

北辰工業株式会社

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

(72) 発明者 石井 昭典

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

北辰工業株式会社内

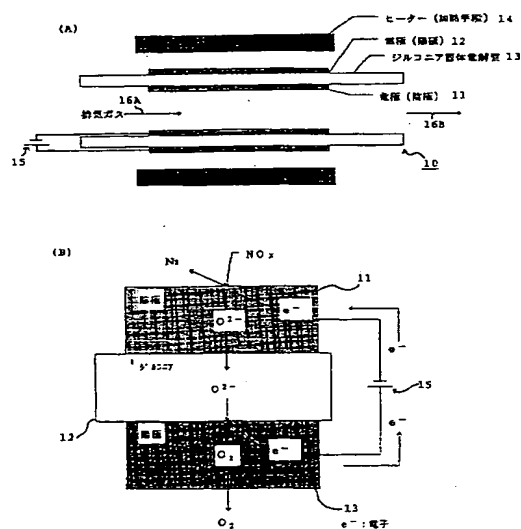
(74) 代理人 弁理士 栗原 浩之

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の除去装置及び除去方法

(57) 【要約】

【目的】 簡単な装置で効率よく窒素酸化物を除去する。

【構成】 窒素酸化物を含有する被処理ガスの流れと接触するよう配置され且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第1電極11と、酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスからなるイオン移動層13と、電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第2電極12とからなる管状の処理部材10と；この処理部材10を所定の温度に保持するヒータ14と；第1電極11及び第2電極12がそれぞれ陰極及び陽極となるよう電圧を印加する電源15と；を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素酸化物を含有する被処理ガスの流れと接触するよう配置され且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第1の電極層と、この第1の電極に接触した状態で設けられ且つ酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスからなるイオン移動層と、このイオン移動層の前記第1の電極とは反対側に接触した状態で設けられ且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第2の電極層とからなる処理部材と；この処理部材を所定の温度に保持する加熱手段と；前記処理部材の前記第1の電極層及び前記第2の電極層がそれぞれ陰極及び陽極となるよう電圧を印加する電源と；を具備することを特徴とする窒素酸化物の除去装置。

【請求項2】 請求項1において、前記処理部材が、前記第1の電極を内側とする管状部材であることを特徴とする窒素酸化物の除去装置。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記固体電解質セラミックスが、前安定化ジルコニアであることを特徴とする窒素酸化物の除去装置。

【請求項4】 電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第1の電極層と、この第1の電極に接触した状態で設けられ且つ酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスからなるイオン移動層と、このイオン移動層の前記第1の電極とは反対側に接触した状態で設けられ且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第2の電極層とからなる処理部材を所定の温度に保持するとともに前記第1の電極層及び前記第2の電極層がそれぞれ陰極及び陽極となるよう電圧を印加し、前記処理部材の前記第1の電極層に接触するように窒素酸化物を含有する被処理ガスを流す、ことを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【請求項5】 請求項4において、前記処置部材を400℃～1000℃に加熱することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【請求項6】 請求項4又は5において、前記固体電解質セラミックスが、前安定化ジルコニアであることを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車等の内燃機関燃焼排気ガス、ゴミ焼却器の排気ガス等から有害物質である窒素酸化物を除去する窒素酸化物の除去装置及び除去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車、ゴミ焼却器、各種工場の排ガスから窒素酸化物(NO_x)を処理する方法が種々検討されている。

【0003】 例えば、自動車の排気ガスについては、Rh

-Pt-Pdの三元触媒による接触分解による方法が知られている。しかし、かかる三元触媒による接触分解では、例えば、併存する酸素濃度により NO_x を効率よく処理する条件の設定範囲が異なってしまう等処理条件の設定範囲が狭いので、完全な効果が期待できない。

【0004】 そこで、 NO_x を効率よく除去する方法として、電気化学的反応を利用して電極上で窒素酸化物等の物質を電解還元処理する方法が知られている（特開昭53-51173号公報等参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した電気化学的反応を利用した処理は、電極間に保持された電解液の電気分解で生じる水素により窒素酸化物等を処理するものである。従って、電極間に電解液を保持しなければならないなど、装置構成が複雑になる等の問題を有する。

【0006】 本発明はこのような事情に鑑み、簡単な装置で効率よく窒素酸化物を除去することができる窒素酸化物の除去装置及び除去方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成する本発明の第1の態様は、窒素酸化物を含有する被処理ガスの流れと接触するよう配置され且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第1の電極層と、この第1の電極に接触した状態で設けられ且つ酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスからなるイオン移動層と、このイオン移動層の前記第1の電極とは反対側に接触した状態で設けられ且つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第2の電極層とからなる管状部材と；この管状部材を所定の温度に保持する加熱手段と；前記管状部材の前記第1の電極層及び前記第2の電極層がそれぞれ陰極及び陽極となるよう電圧を印加する電源と；を具備することを特徴とする窒素酸化物の除去装置にある。

【0008】 本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記処理部材が、前記第1の電極を内側とする管状部材であることを特徴とする窒素酸化物の除去装置にある。

【0009】 本発明の第3の態様は、第4又は5の態様において、前記固体電解質セラミックスが、前安定化ジルコニアであることを特徴とする窒素酸化物の除去装置にある。

【0010】 本発明の第4の態様は、電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第1の電極層と、この第1の電極に接触した状態で設けられ且つ酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスからなるイオン移動層と、このイオン移動層の前記第1の電極とは反対側に接触した状態で設けられ且

つ電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスからなる第2の電極層とからなる処理部材を所定の温度に保持するとともに前記第1の電極層及び前記第2の電極層がそれぞれ陰極及び陽極となるよう電圧を印加し、前記処理部材の前記第1の電極層に接触するように窒素酸化物を含有する被処理ガスを流す、ことを特徴とする窒素酸化物の除去方法にある。

【0011】本発明の第5の態様は、第4の態様において、前記処置部材を400℃～1000℃に加熱することを特徴とする窒素酸化物の除去方法にある。本発明の第6の態様は、第4又は5の態様において、前記固体電解質セラミックスが、前安定化ジルコニアであることを特徴とする窒素酸化物の除去方法にある。

【0012】ここで、本発明の第1及び第2の電極層に用いる電子伝導性及びイオン伝導性を有するペロブスカイト型セラミックスは、一般式 ABO_3 （A：希土類元素、B：金属元素、O：酸素）で示される構造を有するセラミックスであり、組成により種々の物質に対する分解触媒活性を示すものである。本発明では、窒素酸化物に対して選択的に触媒活性が高い化学組成を有するものを用いるのが好ましく、具体的には、 $LaMO_3$ （M=Mn, Fe, Ni, Rh）、 $La_{1-x}A_xMnO_3$ （A=Ca, Sr, Ba, Hf）、 $La_{1-x}A_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ （A=K, Pb）、 $La_2Cu_{1-y}Zr_yO_7$ などを用いるのが好ましい。

*【0013】また、本発明で用いる酸素イオン伝導性を有する固体電解質セラミックスとしては、イットリア（ Y_2O_3 ）、カルシア（ Ca_2O_3 ）、 Sc_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 などを7～20重量%含有する、ジルコニア（ ZrO_2 ）、セリア（ CeO_2 ）及びトリア（ ThO_2 ）などを挙げることができる。代表的には、イットリアを含有するジルコニアである安定化ジルコニアがあり、好適にはこの安定化ジルコニアを用いることができる。

10 【0014】本発明において、窒素酸化物の除去速度は、窒素酸化物の分解によって生じる酸素イオン（ O^{2-} ）の固体電解質中の移動速度に大きく左右され、ほぼ一致する。ここで、下記に示される導電体を流れる電流の式を用い、電子の電荷を 1.6×10^{-19} 、アボガドロ数を 6.02×10^{23} として、イオンの移動速度（ $n \times v$ の値）を求めた結果を下記表1に示す。

【0015】

【数1】 $I = n v z e$

I：電流 [A] 又は [C/cm²]

20 n：電荷の密度 [cm⁻³]

v：電荷の速度 [cm/sec]

z：荷電粒子の原子価

e：電子の電荷 [C]

【0016】

* 【表1】

電流	$n \times v$ (ml/min)
10 A	34
1 A	3.4
0.1	0.34
10 mA	0.034
1 mA	0.0034
0.1 mA	0.00034

【0017】表1に示される数値から明らかなように、固体電解質中の酸素イオンの移動速度（ $n \times v$ ）は、電流に比例することがわかる。一方、一般に、排気ガス中の窒素酸化物の濃度は天然ガス燃焼で1600ppm、自動車排気ガスで1200ppmであることから、50

【0018】また、例えば、安定化ジルコニアセラミックスの電気抵抗値は図2に示すようにその温度に大きく依存する。電流、電圧及び抵抗は、オームの法則 $V = IR$ に従うから、200℃以下の温度では、約50mAの電流を得るのに約1000Vの電圧が必要となり現実的ではない。従って、装置全体の構成を考慮すると、固体電解質は400℃～1000℃に加熱するのが望ましい。

40 【0019】また、本発明で電源とは直流電源をいい、固体電解質に、10～100mA、好ましくは30～60mA程度の電流を流す定電流電源、あるいは1～100V、好ましくは3～60Vの電圧を印加する定電圧電源を用いればよい。

【0020】

【作用】ペロブスカイト型セラミックス電極は、窒素酸化物分解触媒活性を有し、NO、NO₂などの窒素酸化物を窒素と酸素とに分解する。かかる分解のメカニズムは、(1) NOの吸着、(2) NOの解離、(3) N₂、O₂の脱離であると考えられる。また、本発明では、ペロブスカイト型酸化物セラミックス電極の間に酸素イオン伝導性固体電解質セラミックスを配置して電極間に電圧を印加することで、ペロブスカイト型酸化物セラミックス電極の触媒活性に加えて電子の酸素還元作用が加わるの

で、電極表面での窒素酸化物の分解がさらに促進される。

【0021】本発明では、排気ガス中のNO、まず、ペロブスカイト型酸化物との親和力により第1の電極（陰極）表面に吸着される。次に、NO分子は、電極から供給される電子により強制的に窒素ラジカル（N・）と酸素イオン（O²⁻）とに解離される。窒素ラジカルの安定性は非常に小さく、近傍の同種のラジカルと直ちに反応してN₂となり、電極から脱離する。一方、酸素イオンは電極間の電位勾配に従って固体電解質中を第2の電極（陽極）まで移動する。陽極に到達した酸素イオンは陽極と電解質との界面で再び電子を放出してO₂ガスとなって電極外に放出される。第1の電極での窒素酸化物の分解で生じた酸素イオンが固体電解質を介して第2の電極側に引っ張られるので、さらに窒素酸化物の分解が促進される。

【0022】このように、管状部材の一端から第1の電極側に窒素酸化物を有する排気ガスを流すと、当該排気ガス中の窒素酸化物は電気化学的に分解されて窒素ガスとなって他端から排出される。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0024】図1には、一実施例に係る排気ガス処理装置の概略を示す。図1に示すように、処理部材10は三層構造の管状をなし、安定化ジルコニアからなる移動層13の内外両面に、LaFeO₃からなる第1電極11及び第2電極12を設けたものである。具体的には、かかる処理部材10は、内径7mm、外径10mm、長さ300mmの安定化ジルコニアチューブ（ZrO₂-10%Y₂O₃）の中央部分100mmの内外両面にLaFeO₃の電極層を焼成法により形成したものである。

【0025】かかる処理部材10の電極を有する中央部*
処理部材通過後のNO濃度（ppm）

NO濃度（ppm）	電 流		
	50mA	100mA	500mA
500	350	190	0
1000	820	680	0
1200	1100	860	0

【0030】以上説明した処理装置は、窒素酸化物を有効に且つ連続的に除去し得るものであり、特に、自動車の排気ガス処理、ゴミ焼却器の排気ガス処理等に用いて好適なものである。また、例えば、自動車の排気ガス処理に用いる場合には、特に二酸化炭素及び硫黄酸化物を有効に処理するように三元触媒を用いた処理装置等と併

*分は、温度コントローラ付きの円筒型セラミックヒータ（内径15mm）14により覆われている。かかるヒータ14は、処置部材10を例えば400℃以上に加熱できる公知の加熱手段であれば特にその方式は限定されず、通常の電気ヒータ等を用いることもできる。

【0026】また、第1電極11及び第2の電極12には、定電流電源（ケスレー社製、モデル237）からなる直流電源15が、第1電極11が陰極、第2電極12が陽極となるように、プラチナ線を介して接続されている。

【0027】処理部材10内に窒素酸化物を含有する排気ガス16Aを流すと、窒素酸化物が除去された排気ガス16Bとして排出される。排気ガス16A内のNO、NO₂などの窒素酸化物は、第1電極11上で分解され、N₂ガスとなり、酸素は酸素イオンとして移動層13内に取り込まれる。同様に、排気ガス16A内に含まれる酸素ガスも還元され、酸素イオンとして移動層13内に取り込まれる。そして、このように移動層13内に取り込まれた酸素イオンは第2電極12に到達し、電子を放出して酸素ガスとして外部へ排出される。

【0028】かかる排気ガス処理装置の処理部材10の両端に、図示しないバイレックスガラス管を瞬間接着剤（商品名：アロンセラミック）で接続し、出口端に図示しないNO濃度計（ベスト測器製）を接続した。そして、ヒータ14を500℃に加熱し、入口端からN₂ガスをバランスガスとしてNOを500～1200ppmの濃度とした模擬排気ガスを、100ml/minで流し、電極11及び12間に下記に示す電流を流して出口端のNO濃度を測定したところ、下記表2に示す結果が得られた。

【0029】

【表2】

用することもできる。

【0031】かかる処理装置は、窒素酸化物を電気化学的に処理するものであり、処理される排気ガスの種類、処理条件等に大きく左右されことなく窒素酸化物を有効に処理できるものである。

【0032】なお、上記実施例では処理部材を管状にし

たが、被処理ガスを第1の電極に有効に接触し得るものであれば特に限定されず、例えば、多層構造にして第1の電極に接触する流路に被処理ガスを流すようにしてもよい。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、排気ガス中の窒素酸化物を有効に且つ連続的に処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る排気ガス処理装置の概略を示す断面図である。

*【図2】ジルコニアセラミックスの電気抵抗値と温度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

10 処理部材

11 第1電極

12 第2電極

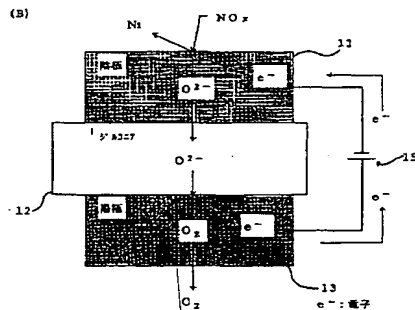
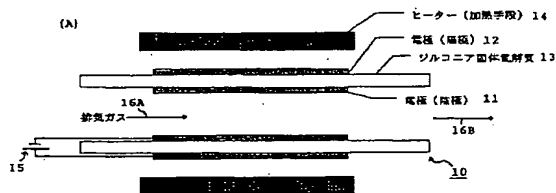
13 移動層

14 ヒータ

15 直流電源

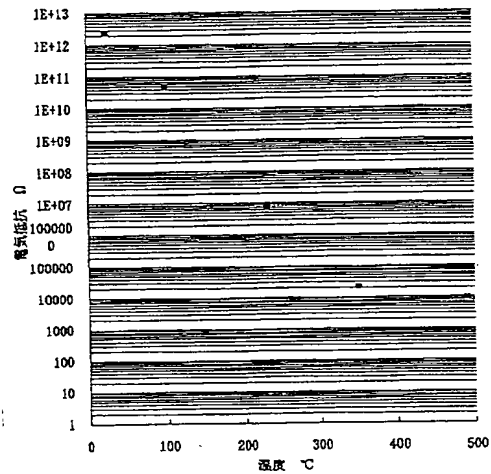
16A、16B 排気ガス

【図1】



【図2】

ジルコニアセラミックス 電気抵抗-温度



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.